

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-190934

(P2001-190934A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチワード* (参考)	
B 0 1 D 63/00	5 0 0	B 0 1 D 63/00	5 0 0	4 C 0 7 7
A 6 1 M 1/18	5 0 0	A 6 1 M 1/18	5 0 0	4 D 0 0 6
B 0 1 D 63/02		B 0 1 D 63/02		
69/08		69/08		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-3691 (P2000-3691)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成12年1月12日 (2000.1.12)	(72) 発明者	加藤 政弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	京 基樹 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	日高 秀二 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶出物の少ない中空糸膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 接着部からの溶出物が少ない人工透析用モジュールを提供する。

【解決手段】 中空糸膜の両端を樹脂で固定化したモジュールにおいて、モジュールから切り出した両端の端部接着部を約1 cm角の大きさに細断し、40℃、200 ccの温水中に二時間浸漬して端部接着部からの溶出物を抽出した抽出液を50倍に希釈した希釈液のUV (245 nm) における吸光度が0.03以下であることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中空糸膜の両端を樹脂で固定化したモジュールにおいて、モジュールから切り出した両端の端部接着部を約1 cm角の大きさに細断し、40℃、200 ccの温水中に二時間浸漬して端部接着部からの溶出物を抽出した抽出液を50倍に希釈した希釈液のUV（245 nm）における吸光度が0.03以下であることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項2】 中空糸膜モジュールの透水性が50 ml/h r/m²/mmHg以上である請求項1記載の中空糸膜モジュール。

【請求項3】 膜孔保持剤または親水化剤としてグリセリンを付着させた中空糸膜を用いた請求項1または2記載の中空糸膜モジュール。

【請求項4】 グリセリン付着率が50～75%である請求項3記載の中空糸膜モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は人工透析に用いる中空糸膜モジュールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 人工透析用の中空糸型モジュールは古くから知られており、長期間にわたり多くの人に利用され、多数の慢性腎不全患者の延命に寄与している。人工透析用の中空糸型モジュールは、中空糸膜を供給液側と透過液側に液密に分割するために乾燥し接着している。人工透析用の中空糸膜は多孔構造をとっており、乾燥時に多孔構造を望ましい状態に保持するため、あるいは、乾燥収縮紡糸のためなどに膜孔保持剤が使用されている。また、疎水性物質からなる中空糸膜においては、乾燥後の親水性を確保するために親水化剤を膜に含有させることがある。

【0003】 血液透析用の膜孔保持剤あるいは親水化剤としては一般的にグリセリン、もしくはポリエチレングリコール等が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 膜孔保持剤としてグリセリンやポリエチレングリコールを用いた中空糸膜は、紡糸中に膜孔を保持するのに適正な量を付着させることが難しく、常に過剰付着させることで膜孔を保持させている。人工透析用のモジュールの接着には主にウレタン樹脂が用いられているが、膜孔保持剤として使用したグリセリンやポリエチレングリコールの中空糸への付着量が多い場合には、溶出性副生成物を発生させることがある。そのため、接着部の溶出物試験において、透析型人工腎臓装置承認基準であるUV（245 nm）の吸光度が0.05以下を越えるものがあり、人工透析用モジュールの製品歩留まり低下要因の大部分を占めている。

【0005】 特に、最近β2-ミクログロブリンなどの低分子タンパク質除去能を高めたり、血液透析と同時に

血液濾過を行う血液透析濾過といわれる治療方法が広く普及するにつれ、人工透析に用いる中空糸膜の透水性は高くなっている。一般的に中空糸膜の透水性を高めると中空糸に付着する膜孔保持剤の量は増える方向にある。また、生産性を高めるために、中空糸膜の紡糸速度を高めると、紡糸工程中で、中空糸膜に随伴する膜孔保持剤が多くなり、結果的に中空糸に付着する膜孔保持剤の量は増えてしまう。

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの欠点を解決すべく鋭意検討した結果、溶出性副生成物の発生原因を、過剰に付着したグリセリンやポリエチレングリコールの有するOH基とウレタン樹脂が反応しウレタンオリゴマーを発生させていることを突きとめた。そこで、膜孔保持に必要な膜孔保持剤の適正量のみを付着させた中空糸膜においては、接着部からのウレタンオリゴマーの発生を極めて低減できることを見だし、UV（245 nm）における吸光度が0.03以下の人工透析用の中空糸膜モジュールを得ることに至った。

【0006】 すなわち本発明は以下のものである。

① 中空糸膜の両端を樹脂で固定化したモジュールにおいて、モジュールから切り出した両端の端部接着部を約1 cm角の大きさに細断し、40℃、200 ccの温水中に二時間浸漬して端部接着部からの溶出物を抽出した抽出液を50倍に希釈した希釈液のUV（245 nm）における吸光度が0.03以下であることを特徴とする中空糸膜モジュール。

② 中空糸膜モジュールの透水性が50 ml/h r/m²/mmHg以上である上記①記載の中空糸膜モジュール。

③ 膜孔保持剤または親水化剤としてグリセリンを付着させた中空糸膜を用いた上記①または②記載の中空糸膜モジュール。

④ グリセリン付着率が50～75%である上記③記載の中空糸膜モジュール。

【0007】 本発明において、膜孔保持に必要な膜孔保持剤の適正量のみを付着させた中空糸膜においては、接着部からのウレタンオリゴマーの発生を極めて低減でき、UV（245 nm）における吸光度が0.03以下の人工透析用の中空糸膜モジュールが得られる。

【0008】 ここで膜孔保持剤の適正量とは膜孔保持剤充填率が60～95%となる場合のことである。膜孔保持剤充填率とは、膜の全空孔内に占める膜孔保持剤の割合を示したものであり、0%では膜孔内に膜孔保持剤が存在せず、100%では全ての膜孔に膜孔保持剤が充填されていることを示し、以下の式で表される。

$$\text{膜孔保持剤充填率} = (\text{GL重量} \times ((1 - \phi) \rho_{\text{PLY}} + \phi \rho_{\text{GL}})) / (\text{中空糸重量} \times \phi \times \rho_{\text{GL}})$$

ここで、GL重量とはサンプル中の膜孔保持剤重量、中空糸重量はサンプルの中空糸重量、φは空孔率、ρ_{PLY}はポリマー密度、ρ_{GL}は膜孔保持剤密度である。膜孔保持

剤充填率をこの範囲にすることで、中空糸膜の性能が十分に発揮でき、かつ中空糸膜外表面に過剰な膜孔保持剤が存在しないため、ウレタンとの反応副生成物の発生が少なく好ましい。膜孔保持剤充填率が95%を超える場合でも、中空糸膜孔内には完全に膜孔保持剤が充填されていないと考えることができる。しかし、実際中空糸膜内に存在する膜孔保持剤は、通常水分を含んでおり、膜孔保持剤充填率が95%を超えると、水分を含む膜孔保持剤が膜孔が溢れ出る形になり、ウレタンとの反応副生成物の発生量が抑えられないことが本発明者により確かめられており好ましくない。

【0009】本発明における中空糸膜の透水性はとくに限定されるものではないが、 $50\text{ ml/h r/m}^2/\text{mmHg}$ 以上において効果を発揮し、 $150\text{ ml/h r/m}^2/\text{mmHg}$ 以上において効果を特に発揮する。本発明における中空糸膜製造時の紡糸速度は、特に限定されるものではないが、 50 m/分 以上、さらには 75 m/分 以上において効果を発揮し、 90 m/分 以上の時ににおいて効果を特に発揮する。

【0010】本発明に使用する膜孔保持剤は例えばグリセリン又はポリエチレングリコールであり、好ましくはグリセリンである。

【0011】本発明を適用する膜孔保持剤の付着率にとくに限定はないが、 $50\sim 75\%$ が好ましい。ここで膜孔保持剤の付着率=膜孔保持剤重量/中空糸重量で計算される。

【0012】本発明を適用する中空糸膜素材はとくに限定されるものではないが、セルロース系、セルロース・アセテート系、ポリスルホン系、ポリアクリロニトリル系、ポリアミド系などが挙げられる。

【0013】本発明を達成するための、膜孔保持剤充填率を適切な範囲にする方法に関しては特に限定されるものではないが、膜孔保持剤浸漬槽から出た後の中空糸をローラーに接触させ、ローラーに付着した膜孔保持剤を拭き取る方法、膜孔保持剤浸漬槽から出た後にガイド等を中空糸にこすらせかき取ることにより、中空糸に随伴して付着した過剰の膜孔保持剤を除去することにより、望ましい膜孔保持剤充填率を得ることが可能である。

【0014】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0015】(1)膜孔保持剤重量、中空糸膜重量、膜孔保持剤の付着量の測定方法。

適当量(約30g)の中空糸膜を用意する、ループ状あるいはバンドル状でも構わない。必要に応じて、中空糸内部に芯材がある場合はこれを除去する。中空糸膜には通常、水分が含まれるのでこれを乾燥により除去する。ループ状やバンドル状で、水分蒸発が妨げられない状態では 80°C 20時間程度、通風乾燥機で乾燥する。この際、膜孔保持剤が蒸発しやすい場合は注意が必要であるが、一

般的に用いられるグリセリンやポリエチレングリコールでは 80°C 、20時間程度で十分である。乾燥後の重量を測定し、これを中空糸膜重量とする。重量測定後の中空糸膜サンプルを純水で十分に洗浄し、付着している膜孔保持剤を完全に除去した後、絶乾し重量を測定、(中空糸膜重量-絶乾後の重量)を膜孔保持剤重量とする。ここで(膜孔保持剤重量/中空糸膜重量)が膜孔保持剤の付着率である。

【0016】(2)膜孔保持剤充填率の測定方法

空孔率は、公知の方法で計算する。例えば以下の方法で測定しうる。中空糸膜を純水中に十分に湿潤、膜孔保持剤を除去し、過剰な水分をろ紙や、遠心分離、自然乾燥などで適切に除去し、重量を測定する。その後絶乾、重量測定し、中空糸膜ポリマーの密度、膜孔保持剤密度と絶乾前後の中空糸膜重量から空孔率を求める。また、ピクノメーターを用いての測定や、生産時の紡糸条件(ポリマーの吐出量、紡速、得られた中空糸膜の内径、膜厚)から計算することも可能である。ポリマーおよび膜孔保持剤の密度は、文献値を用いるか、公知の方法で測定しうる。空孔率が求めれば、ポリマー、膜孔保持剤密度、膜孔保持剤重量、中空糸膜重量から膜孔保持剤充填率が計算される。

【0017】〔実施例1〕本発明に該当する血液透析用の中空糸膜としてセルロース・アセテート系高分子から成る中空糸膜を以下の方法にて作製した。セルローストリアセテート 20重量%、N-メチル-2-ピロリドン 56重量%、トリエチレングリコール 24重量%から成る均一な紡糸原液を作製した。流動パラフィンを中空内液とし、前記紡糸原液を 130°C の状態として同時に2重紡糸口金より押し出し、50mm下方に設けた 30°C のN-メチル-2-ピロリドン 14重量%、トリエチレングリコール 6重量%、水 80重量%から成る凝固液中に浸漬し、水洗した後グリセリンに1~2秒間浸漬させる。グリセリン浸漬槽から乾燥工程に至るまでの間の中空糸引き取りローラー上に付着したグリセリンをローラー状のスポンジにて拭き取ることにより中空糸に過剰に付着したグリセリンを除去する。熱風にて乾燥させた後、紡糸速度 80 m/min にてワインダーで巻き取る。この様にして巻き取られた中空糸をモジュールに加工した。

【0018】〔実施例2〕本発明に該当する血液透析用の中空糸膜としてセルロース・アセテート系高分子から成る中空糸膜を以下の方法にて作製した。セルローストリアセテート 20重量%、N-メチル-2-ピロリドン 56重量%、トリエチレングリコール 24重量%から成る均一な紡糸原液を作製した。流動パラフィンを中空内液とし、前記紡糸原液を 130°C の状態として同時に2重紡糸口金より押し出し、50mm下方に設けた 30°C のN-メチル-2-ピロリドン 14重量%、トリエチレングリコール 6重量%、水 80重量%から成る

凝固液中に浸漬し、水洗した後グリセリンを1～2秒間浸漬させる。グリセリン浸漬槽から乾燥工程に至るまでの間の空中走行部分で中空糸を複数のガイドにてこすりながら走行させることにより中空糸に過剰に付着したグリセリンを除去する。熱風にて乾燥させた後、紡糸速度80m/minにてワインダーで巻き取る。この様にして巻き取られた中空糸をモジュールに加工した。

【0019】【比較例】本発明に該当する血液透析用の中空糸膜としてセルロース・アセテート系高分子から成る中空糸膜を以下の方法にて作製した。セルローストリアセテート 20重量%、N-メチル-2-ピロリドン

56重量%、トリエチレングリコール24重量%から成る均一な紡糸原液を作製した。流動パラフィンを中空内液とし、前記紡糸原液を130℃の状態として同時に2重紡糸口金より押し出し、50mm下方に設けた30℃のN-メチル-2-ピロリドン 14重量%、トリエチレングリコール 6重量%、水 80重量%から成る凝固液中に浸漬し、水洗した後グリセリンを1～2秒間浸漬させる。グリセリン浸漬槽から出たままの中空糸を熱風にて乾燥させた後、紡糸速度80m/minにてワインダーで巻き取る。この様にして巻き取られた中空糸をモジュールに加工した。

【0020】上記中空糸膜の両端を樹脂で固定化したモジュールにおいて、モジュールから切り出した両端の端部接着部を約1cm角の大きさに細断し、40℃、200ccの温水中に二時間浸漬して端部接着部からの溶出物を抽出した抽出液を50倍に希釈した希釈液のUV(245nm)における吸光度を測定した。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

吸光度(UV245)	実施例1	実施例2	比較例
平均値	0.018	0.024	0.045

【0022】上記モジュールの37℃純水の限外濾過速度(以下UFRと略)、血液透析器の透過性能の指標として温度37℃血液側流量200ml/min透析液側流量500ml/minの条件で、ビタミンB12ミオグロビンのクリアランスを測定した。結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例
UFR	168	171	182
ビタミンB12クリアランス	118	117	120
ミオグロビンクリアランス	30	31	33

10 単位 UFR : ml / (hr · m² · mm Hg)

クリアランス : ml / min

【0024】上記モジュールに組み立てる前の中空糸膜のグリセリン付着率、空孔率、グリセリン充填率を求めた。計算にあたって、セルローストリアセテートの密度は1.3、グリセリンの密度は1.26とした。結果を表3に示す。

【0025】

【表3】

	実施例1	実施例2	比較例
グリセリン付着率	64%	62%	74%
空孔率	72%	71%	73%
グリセリン充填量	90%	88%	102%

30 【0026】表1の結果から中空糸に過剰に付着したグリセリンの除去を行い適正量のみグリセリンを付着させた中空糸を用いたモジュールのUV(245nm)の吸光度は比較例と比べ低下し0.03以下となっていることが判る。

【0027】表2の結果から適正量のみグリセリンを付着させた中空糸を用いたモジュールの透水性、透過性能は比較例と同等のものが得られることが判る。

【0028】表3の結果から過剰に付着したグリセリンを除去することで得られた中空糸のグリセリンの付着率は比較例と比べいずれも減少傾向にあり、適正量のみのグリセリンを付着できていることが判る。

【0029】

【発明の効果】適正量のみグリセリンを付着させた中空糸モジュールは、接着部からのウレタンオリゴマーの発生を極めて低減でき、UV(245nm)における吸光度が0.03以下を達成でき、透水性、透過性能も従来と同等の人工透析用の中空糸膜モジュールが得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C077 AA02 AA05 BB01 LL05 NN01
PP02 PP07 PP10 PP15
4D006 HA01 JA13C JB01 MA01
MA40 MB02 MB09 MB20 MC11
MC18 MC18X MC39 MC54
MC62 MC85 MC90 NA04 NA13
NA17 NA18 NA58 NA64 PB09
PB52 PC47

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-190934

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

B01D 63/00

A61M 1/18

B01D 63/02

B01D 69/08

(21)Application number : 2000-003691

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.2000

(72)Inventor : KATO MASAHIRO
KYO MOTOKI
HIDAKA HIDEJI

(54) HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE WITH A LITTLE EFFLUENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a module for an artificial dialysis with a little eluent from adhered parts.

SOLUTION: In the module fixed at both ends of a hollow fiber membrane with a resin, the hollow fiber membrane module is characterized in that the end-adhered parts of both ends cut off from the module are cut into small square pieces of about 1 cm and the pieces are immersed in warm water of 200 cc for 2 h at 40° C, extracted liquid of the eluent from the end-adhered parts is diluted 50 times, and the absorbance of the diluted liquid is not more than 0.03 at UV (245 nm).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPQ and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The hollow fiber module which carries out beating of the edge jointing of the both ends which started the both ends of a hollow fiber from the module in the module fixed by resin to the magnitude of about 1cm angle, and is characterized by the absorbance in UV (245nm) of the diluent which diluted the extract which was immersed into 40 degrees C and 200 cc warm water for 2 hours, and extracted the effluent from edge jointing 50 times being 0.03 or less.

[Claim 2] The hollow fiber module according to claim 1 whose water permeability of a hollow fiber module is more than 50 ml/hr/m² / mmHg.

[Claim 3] The hollow fiber module according to claim 1 or 2 using the hollow fiber to which the glycerol was made to adhere as a pit hold-back agent or a hydrophilization agent.

[Claim 4] The hollow fiber module according to claim 3 whose glycerol deposit efficiency is 50 - 75%.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hollow fiber module used for artificial dialysis.

[0002]

[Description of the Prior Art] The hollow filament mold module for artificial dialysis is known for many years, was used for many people over the long period of time, and is contributed to many chronic-renal-failure patients' prolongation of life. the hollow filament mold module for artificial dialysis -- a hollow fiber -- a supply liquid side and a permeate liquid side -- liquid -- in order to divide densely, it has dried and pasted up. The hollow fiber for artificial dialysis has taken porous *****, and in order to hold porous structure in the desirable condition at the time of desiccation, the pit hold-back agent is used for drying shrinkage spinning etc. Moreover, in order to secure the hydrophilic property after desiccation, the film may be made to contain a hydrophilization agent in the hollow fiber which consists of hydrophobic matter.

[0003] Generally as the pit hold-back agent or hydrophilization agent for hemodialysis, the glycerol or the polyethylene glycol is used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The pit is made to hold by it being difficult for the hollow fiber using the glycerol and the polyethylene glycol as a pit hold-back agent to make a proper amount adhere to holding a pit in spinning, and always carrying out superfluous adhesion. Although urethane resin is mainly used for adhesion of the module for artificial dialysis, when there is much coating weight to the hollow filament of the glycerol used as a pit hold-back agent or a polyethylene glycol, an elution nature by-product may be generated. Therefore, in the eluting material test of jointing, there are some to which the absorbance of UV (245nm) which is dialysis mold hemodialysis apparatus acknowledgement criteria exceeds 0.05 or less, and most product yield fall factors of the module for artificial dialysis are occupied.

[0005] The water permeability of the hollow fiber used for artificial dialysis is high as low-molecular protein removal ability, such as beta2-microglobulin, is raised especially recently or the therapy approach called hemodialysis filtration which performs hemofiltration to hemodialysis and coincidence spreads widely. If the water permeability of a hollow fiber is generally raised, the amount of the pit hold-back agent adhering to a hollow filament will tend to increase. moreover -- if the spinning rate of a hollow fiber is raised in order to raise productivity -- spinning -- it will be in process, the pit hold-back agent accompanied to a hollow fiber will increase, and the amount of the pit hold-back agent which adheres to a hollow filament as a result will increase.

[Means for Solving the Problem] this invention persons traced the OH radical and urethane resin with which the glycerol which adhered superfluously, and a polyethylene glycol have the cause of generating of an elution nature by-product reacting, and generating urethane oligomer, as a result of inquiring wholeheartedly that these faults should be solved. Then, in the hollow fiber to which only the proper amount of a pit hold-back agent required for pit maintenance was made to adhere, it found out that generating of the urethane oligomer from jointing could be reduced extremely, and the absorbance in UV (245nm) came to obtain 0.03 or less hollow fiber module for artificial dialysis.

[0006] That is, this inventions are as follows.

** The hollow fiber module which carries out beating of the edge jointing of the both ends which started the both ends of a hollow fiber from the module in the module fixed by resin to the magnitude of about 1cm angle, and is characterized by the absorbance in UV (245nm) of the diluent which diluted the extract which was immersed into 40 degrees C and 200 cc warm water for 2 hours, and extracted the effluent from edge jointing 50 times being 0.03 or less.

** The hollow fiber module given [above-mentioned] in ** the given water permeability of a hollow fiber module is more than 50 ml/hr/m² / mmHg.

** The above-mentioned ** using the hollow fiber to which the glycerol was made to adhere as a pit hold-back agent or a hydrophilization agent, or a hollow fiber module given in **.

** The hollow fiber module given [above-mentioned] in ** given glycerol deposit efficiency is 50 - 75%.

[0007] In this invention, in the hollow fiber to which only the proper amount of a pit hold-back agent required for pit maintenance was made to adhere, generating of the urethane oligomer from jointing can be reduced extremely, and the hollow fiber module for 0.03 or less artificial dialysis in the absorbance in UV (245nm) is obtained.

[0008] The proper amount of a pit hold-back agent is the case where a pit hold-back agent filling factor becomes 60 - 95% here. A pit hold-back agent filling factor shows the rate of the pit hold-back agent occupied in all membranous holes, and at 0%, a pit hold-back agent does not exist in a pit, but it is shown that all pits are filled up with the pit hold-back agent, and it is expressed by 100% by the following formulas.

Pit hold-back agent filling factor = (GL weight x (1-phi) (rhoPLY+phirhoGL)) / (hollow filament weight x phixrho GL)

Here, for GL weight, the pit hold-back agent weight in a sample and hollow filament weight are the hollow filament weight of a sample, and phi is a void content and rhoPLY. A polymer consistency and rhoGL are pit hold-back agent consistencies. Since the engine performance of a hollow fiber can fully demonstrate a pit hold-back agent filling factor by making it this range and a superfluous pit hold-back agent does not exist in a hollow fiber outside surface, generating of a reaction by-product with urethane is desirable few. Even when a pit hold-back agent filling factor exceeds 95%, it is possible that it does not fill up with the pit hold-back agent completely in a hollow fiber hole. However, moisture is usually included, the pit hold-back agent which contains moisture when a pit hold-back agent filling factor exceeds 95% becomes the form where it overflows in a pit, it is confirmed by this invention person that the yield of a reaction by-product with urethane is not stopped, and the pit hold-back agent which actually exists in a hollow fiber is not desirable.

[0009] Although especially the water permeability of the hollow fiber in this invention is not limited, it demonstrates effectiveness 50 ml/hr/m² / more than mmHg, and demonstrates especially effectiveness more than 150 ml/hr/m²/mmHg. Although especially the spinning rate at the time of the hollow fiber manufacture in this invention is not limited, by 50m/, above, it demonstrates effectiveness above by 75 morem/, and demonstrates especially effectiveness by 90m/at the above time.

[0010] The pit hold-back agent used for this invention is a glycerol or a polyethylene glycol, and is a glycerol preferably.

[0011] Although there is especially no limitation in the deposit efficiency of the pit hold-back agent which applies this invention, 50 - 75% is desirable. It is calculated here by the deposit efficiency = pit hold-back agent weight / hollow filament weight of a pit hold-back agent.

[0012] Although there is especially no hollow fiber material that applies this invention what is limited, a cellulose system, a cellulose acetate system, a polysulfone system, a polyacrylonitrile system, a polyamide system, etc. are mentioned.

[0013] Although not limited especially concerning the approach of making the suitable range the pit hold-back agent filling factor for attaining this invention By contacting the hollow filament after coming out of a pit hold-back agent immersion tub on a roller, making a hollow filament rub a guide etc. and writing it, after coming out of the approach and pit hold-back agent immersion tub which wipe off the pit hold-back agent adhering to a roller By removing the superfluous pit hold-back agent which went together and adhered to the hollow filament, it is possible to obtain a desirable pit hold-back agent filling factor.

[0014]

[Example] Although an example explains this invention further below, this invention is not limited to this.

[0015] (1) The measuring method of pit hold-back agent weight, hollow fiber weight, and the coating weight of a pit hold-back agent.

The shape of the shape of a loop formation and a bundle which prepares a suitable quantity (about 30g) of a hollow fiber is sufficient. If needed, when a core material is in the interior of a hollow filament, this is removed. Since moisture is usually contained in a hollow fiber, desiccation removes this. In the condition that moisture evaporation is not barred by the shape of the shape of a loop formation, or a bundle, 80 degrees C dries with a forced-air drier for about 20 hours. Under the present circumstances, although cautions are required when a pit hold-back agent tends to evaporate, in the glycerol and polyethylene glycol which are generally used, it is enough in 80 degrees C and about 20 hours. The weight after desiccation is measured and let this be hollow fiber weight. After pure water's fully washing the hollow fiber sample after a gravimetry and removing an adhering pit hold-back agent completely, a bone dry is carried out, and let weight as measurement and let (weight after a hollow fiber weight-bone dry) be pit hold-back agent weight. (Pit hold-back agent weight / hollow fiber weight) is the deposit efficiency of a pit hold-back agent here.

[0016] (2) Calculate the measuring method void content of a pit hold-back agent filling factor by the well-known approach. For example, it can measure by the following approaches. Humidity and a pit hold-back agent are fully removed for a hollow fiber in pure water, superfluous moisture is appropriately removed by the filter paper, centrifugal separation, an air drying, etc., and weight is measured. an after that bone dry -- a gravimetry is carried out and a void content is calculated from the consistency of a hollow fiber polymer, a pit hold-back agent consistency, and the hollow fiber weight before and behind a bone dry. Moreover, it is also possible to calculate from the measurement using a pycnometer and the spinning conditions at the time of production (the discharge quantity of a polymer, spinning speed, the bore of the obtained hollow fiber, thickness). The consistency of a polymer and a pit hold-back agent can be measured by the well-known approach, using a reference value. If a void content can be found, a pit hold-back agent filling factor will be calculated from a polymer, a pit hold-back agent consistency, pit hold-back agent weight, and hollow fiber weight.

[0017] [Example 1] The hollow fiber which consists of a cellulose acetate system macromolecule as a hollow fiber for hemodialysis applicable to this invention was produced by the following approaches. Cellulose triacetate 20 % of the weight, N-methyl-2-pyrrolidone The uniform spinning undiluted solution which consists of 24 % of the weight of triethylene glycols was produced 56% of the weight. 30-degree C N-methyl-2-pyrrolidone which used the liquid paraffin as the liquid in hollow, extruded said spinning undiluted solution from the double spinneret to coincidence as a 130-degree C condition, and was prepared caudad 50mm 14 % of the weight, triethylene glycol 6 % of the weight, water After being immersed into the coagulation liquid which consists of 80 % of the weight and rinsing, it is 1-2 to a glycerol. You make it immersed during a second. The glycerol which adhered to the hollow filament superfluously is removed by wiping off the glycerol which adhered on the hollow filament taking over roller until it results [from a glycerol immersion tub] in a desiccation process by roller-like sponge. Spinning rate 80 m/min after making it dry in hot blast It rolls round by the winder. Thus, the rolled-round hollow filament was processed into the module.

[0018] [Example 2] The hollow fiber which consists of a cellulose acetate system macromolecule as a hollow fiber for hemodialysis applicable to this invention was produced by the following approaches. Cellulose triacetate 20 % of the weight, N-methyl-2-pyrrolidone The uniform spinning undiluted solution which consists of 24 % of the weight of triethylene glycols was produced 56% of the weight. 30-degree C N-methyl-2-pyrrolidone which used the liquid paraffin as the liquid in hollow, extruded said spinning undiluted solution from the double spinneret to coincidence as a 130-degree C condition, and was prepared caudad 50mm 14 % of the weight, triethylene glycol 6 % of the weight, water It is a glycerol, after being immersed into the coagulation liquid which consists of 80 % of the weight and rinsing 1-2 You make it immersed during a second. The glycerol which adhered to the hollow filament superfluously is removed by making it run, rubbing a hollow filament in two or more guides by the air transit part until it results [from a glycerol immersion tub] in a desiccation process. Spinning rate 80 m/min after making it dry in hot blast It rolls round by the winder. Thus, the rolled-round hollow filament was processed into the module.

[0019] [Example of a comparison] The hollow fiber which consists of a cellulose acetate system macromolecule as a hollow fiber for hemodialysis applicable to this invention was produced by the following approaches. Cellulose triacetate 20 % of the weight, N-methyl-2-pyrrolidone The uniform spinning undiluted solution which consists of 24 % of the weight of triethylene glycols was produced 56% of the weight. 30-degree C N-methyl-2-pyrrolidone which used the liquid paraffin as the liquid in hollow, extruded said spinning undiluted solution from the double spinneret to coincidence as a 130-degree C condition, and was prepared caudad 50mm 14 % of the weight, triethylene glycol 6 % of the weight, water It is a glycerol, after being immersed into the coagulation liquid which consists of 80 % of the weight and rinsing 1-2 You make it immersed during a second. Spinning rate 80 m/min after drying a hollow filament [having come out of a glycerol immersion tub] in hot blast It rolls round by the winder. Thus, the rolled-round hollow filament was processed into the module.

[0020] Beating of the edge jointing of the both ends which started the both ends of the above-mentioned hollow fiber from the module in the module fixed by resin was carried out to the magnitude of about 1cm angle, and the absorbance in UV (245nm) of the diluent which diluted the extract which was immersed into 40 degrees C and 200 cc warm water for 2 hours, and extracted the effluent from edge jointing 50 times was measured. A result is shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

吸光度(UV 2 4 5)	実施例 1	実施例 2	比較例
平均値	0. 0 1 8	0. 0 2 4	0. 0 4 5

[0022] The path clearance of a vitamin-B12 myoglobin was measured on condition that amount of amount of temperature blood side streams of 37 degrees C 200 ml/min dialysing fluid side streams 500 ml/min as an index of the ultrafiltration rate (Following UFR and abbreviation) of 37-degree-C pure water of the above-mentioned module, and the penetrable ability of the hemodialyzer. A result is shown in Table 2.

[0023]

[Table 2]

	実施例 1	実施例 2	比較例
UFR	1 6 8	1 7 1	1 8 2
ビタミンB12クリアランス	1 1 8	1 1 7	1 2 0
ス			
ミオグロビンクリアランス	3 0	3 1	3 3
ス			

Unit UFR : ml/(hr-m2 and mmHg)

Path clearance : ml/min [0024] It asked for the glycerol deposit efficiency of the hollow fiber before assembling to the above-mentioned module, the void content, and the glycerol filling factor. The consistency of cellulose triacetate set the consistency of 1.3 and a glycerol to 1.26 in count. A result is shown in Table 3.

[0025]

[Table 3]

	実施例 1	実施例 2	比較例
グリセリン付着率	6 4 %	6 2 %	7 4 %
空孔率	7 2 %	7 1 %	7 3 %
グリセリン充填量	9 0 %	8 8 %	1 0 2 %

[0026] It turns out that the absorbance of UV (245nm) of the module using the hollow filament to

which removed the glycerol which adhered to the hollow filament superfluously from the result of Table 1, and only the proper amount made the glycerol adhere falls compared with the example of a comparison, and has become 0.03 or less.

[0027] As for the result of Table 2, only a proper amount shows that what has the water permeability of the module using the hollow filament to which the glycerol was made to adhere and penetrable ability equivalent to the example of a comparison is obtained.

[0028] In the deposit efficiency of the glycerol of the hollow filament obtained by removing the glycerol which adhered superfluously from the result of Table 3, all are decreasing compared with the example of a comparison, and it turns out that a proper quantity of the glycerol can be adhered.

[0029]

[Effect of the Invention] The hollow fiber module to which only the proper amount made the glycerol adhere can reduce generating of the urethane oligomer from jointing extremely, the absorbance in UV (245nm) can attain 0.03 or less, and the hollow fiber module for artificial dialysis also with water permeability and the transparency engine performance equivalent to the former is obtained.

[Translation done.]